

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-067753

(43)Date of publication of application : 22.04.1983

(51)Int.Cl.

C08L 83/04  
C08K 5/54

(21)Application number : 56-165539

(71)Applicant : TORAY SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1981

(72)Inventor : MIYAMA MIYOJI  
SUGANUMA NORIYUKI

## (54) SURFACE-CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled composition which can be cured to a rubbery elastomer only at the surface part while maintaining the uncured or semicured state at the inner part, by adding an organic compound having a specific functional group to the system containing an amide-group-containing silicon compound as a curing agent.

CONSTITUTION: A composition containing (A) 100pts.wt. of an organopolysiloxane having a viscosity of 20W1,000,000cps at 25° C and having molecular chain terminals blocked with hydroxyl groups (preferably  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-dimethylpolysiloxane), (B) 0.5W30pts.wt. of an organosilicon compound having  $\geq 2$  amide groups and/or aminoxy groups in a molecule, e.g. dimethyl bis(N-methylacetamido) silane, and (C) a compound having a functional group selected from oxime group, hydroxyl group, mercapto group and amino group, e.g. dimethyl ketoxime, methanol, etc. The weight ratio of the component (C) to the component (B) is 0.001W5.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**SURFACE-CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION**

**Patent number:** JP58067753  
**Publication date:** 1983-04-22  
**Inventor:** MIYAMA MIYOJI; SUGANUMA NORIYUKI  
**Applicant:** TORAY SILICONE CO  
**Classification:**  
- **international:** C08K5/54; C08L83/04  
- **european:**  
**Application number:** JP19810165539 19811016  
**Priority number(s):** JP19810165539 19811016

**Abstract of JP58067753**

**PURPOSE:** To prepare the titled composition which can be cured to a rubbery elastomer only at the surface part while maintaining the uncured or semicured state at the inner part, by adding an organic compound having a specific functional group to the system containing an amide-group-containing silicon compound as a curing agent. **CONSTITUTION:** A composition containing (A) 100pts.wt. of an organopolysiloxane having a viscosity of 20-1,000,000cps at 25 deg.C and having molecular chain terminals blocked with hydroxyl groups (preferably alpha,omega-dihydroxy-dimethylpolysiloxane), (B) 0.5-30pts.wt. of an organosilicon compound having  $\geq 2$  amide groups and/or aminoxy groups in a molecule, e.g. dimethyl bis(N-methylacetamido) silane, and (C) a compound having a functional group selected from oxime group, hydroxyl group, mercapto group and amino group, e.g. dimethyl ketoxime, methanol, etc. The weight ratio of the component (C) to the component (B) is 0.001-5.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—67753

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 83/04  
C 08 K 5/54

識別記号  
CAF

庁内整理番号  
7019—4 J

④ 公開 昭和58年(1983)4月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑥ 表面硬化性オルガノポリシロキサンソセイブ  
ツ

② 特 願 昭56—165539

② 出 願 昭56(1981)10月16日

⑦ 発 明 者 深山美代治

⑦ 発 明 者 菅沼紀之

⑦ 出 願 人

市原市有秋台西1丁目6番地

市原市有秋台西1丁目6番地

トーレ・シリコン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目  
8番地

明 細 書

1. 発明の名称

表面硬化性オルガノポリシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 25℃における粘度が20～1,000,000センチ  
ポイズであり、分子鎖末端が水酸基で封鎖  
されたオルガノポリシロキサン

100重量部

- (B) 1分子中に官能基として、2個以上のア  
ミド基および／またはアミノキシ基を有す  
る有機けい素化合物 0.5～30重量部  
および

- (C) オキシム基、ヒドロキシ基、メルカプト  
基およびアミノ基から選択される官能基を  
1個有する有機化合物

(C)成分の(B)成分に  
対する重量比が  
0.001～5となるこ  
うな量

から成ることを特徴とする表面硬化性オルガ  
ノポリシロキサン組成物。

2. (A)成分が、25℃における粘度が200～200,000  
センチポイズのα, ω-ジヒドロキシ-シメ  
チルポリシロキサンである、特許請求の範囲  
第1項記載の組成物。

3. (B)成分が、1分子中に2個と3個以上のア  
ミド基を有する有機けい素化合物の混合物で  
ある、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. (B)成分が、1分子中に2個と3個以上のア  
ミノキシ基を有する有機けい素化合物の混  
合物である、特許請求の範囲第1項記載の組  
成物。

5. (B)成分が、1分子中に2個のアミド基を有  
する有機けい素化合物と、1分子中に3個以  
上のアミノキシ基を有する有機けい素化合物  
との混合物である、特許請求の範囲第1項記  
載の組成物。

6. (C)成分が、一般式  $\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix} > C = \overset{N}{\underset{\text{OH}}{\text{N}}} \text{ (式中、} R^1 \text{ は}$   
置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、

$R^1$ は水素原子または置換もしくは非置換の1価炭化水素基である)で表わされるオキシム化合物である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7. (C)成分が、一般式  $R^2-OH$  (式中、 $R^2$ は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である)で表わされるアルコール化合物である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、表面硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関し、詳しくは、湿気遮断下に保存安定性があり、大気中の湿気により硬化したとき、表面はゴム状弾性体に硬化し、内部は未硬化あるいは半硬化状態を維持する表面硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

分子鎖末端が水酸基で封鎖された、オルガノポリシロキサンに、硬化剤としてアミド基含有有機けい素化合物および/またはアミノキシ基含有有機けい素化合物を反応させ、室温で組成

- (B) 1分子中に官能基として、2個以上のアミド基および/またはアミノキシ基を有する有機けい素化合物 0.5 ~ 30重量部  
および

- (C) オキシム基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびアミノ基から選択される官能基を1個有する有機化合物

(C)成分の(B)成分  
に対する重量比  
が0.001~5となる  
ような量

から成ることを特徴とする表面硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

本発明に使用される(A)成分は、本組成物の基材となるものであり、一般式  $HO \{ R_2SiO \}_n H$  (式中、 $R$ は同一または相異なる置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、 $n$ は該オルガノポリシロキサンの粘度が25℃において20~1,000,000センチポイズになるような値)で表わされる $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシオルガノポリシロキサンが好ましく使用される。しかし、直鎖

物全体をゴム状弾性体に硬化せしめる方法は公知である。この組成物は、硬化剤として2官能性化合物と3官能性以上の多官能性化合物を使用し、その比率を変えることにより、低モジュラス・高伸度のものから高モジュラス低伸度のものまで、広範囲に物性を変化させることができる。特に、低モジュラス・高伸度型の組成物は、オルガノポリシロキサンの優れた耐候性、耐疲労性などから建築用シーリング材として広範囲に使用されている。

本発明者らは、この硬化システムについて鋭意検討した結果、湿気遮断下に保存安定性にくれており、従来公知の組成物とは全く異なる硬化状態、すなわち、表面はゴム状弾性体に硬化するが、内部は未硬化あるいは半硬化状態を維持する組成物を見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、

- (A) 25℃における粘度が20~1,000,000センチポイズであり、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたオルガノポリシロキサン 100重量部

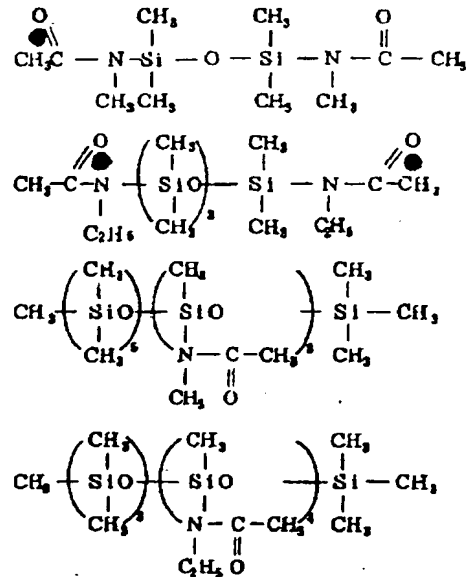
状の一部が分岐し、1分子中の水酸基数を3個以上有する形態のものも使用可能である。 $R$ としてはメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基、クロロメチル基、シアノエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のようなハロゲン化炭化水素基などが例示されるが、合成の容易さ、硬化後の必要な機械的性質と未硬化の組成物の適度な粘性のバランスなどから、 $R$ の70%以上がメチル基であることが好ましく、さらには $R$ の全てがメチル基であることが好ましい。オルガノポリシロキサンの粘度は20センチポイズより小さいと、硬化後のゴム状弾性体にすぐれた物性的性質、特に、柔軟性と高い伸びを与えることができない。また、1,000,000センチポイズより大きいと、組成物の粘度が高くなり、施工時の作業性が著しく悪くなる。従って、20~1,000,000センチポイズの範囲が適られ、さらに好ましくは200~200,000

センチボイズの範囲が選ばれる。

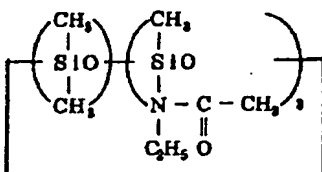
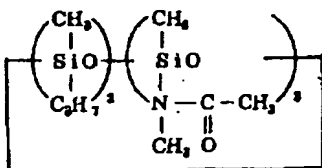
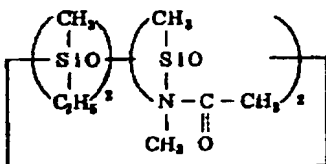
本発明に使用される(B)成分の有機けい素化合物は、室温で湿気存在下に(A)成分のオルガノポリシロキサンの有する水酸基と反応して架橋、硬化させるための硬化剤であり、そのため、アミド基および／またはアミノキシ基を1分子中に2個以上含有していることが必要である。もし、(A)成分として、直鎖状の一部が分枝して1分子中の水酸基を3個以上有するオルガノポリシロキサンを使用する場合は、(B)成分の1分子中の官能基数が2個、2個と3個以上、および、付加的成分として使用できる官能基数が1個のものをを用いて、2個と1個、3個以上と1個、2個と3個以上と1個との組合せでも架橋、硬化させることが可能である。

このようなアミド基含有有機けい素化合物としては、ジメチルビス(N-メチルアセトアミド)シラン、ジメチルビス(N-エチルアセトアミド)シラン、メチルビニルビス(N-メチルアセトアミド)シラン、メチルビニルビス

(N-ブチルアセトアミド)シラン、メチルトリス(N-フェニルアセトアミド)シラン、ビニルトリス(N-エチルアセトアミド)シラン、テトラキス(N-メチルアセトアミド)シランなどのアミドシラン類、



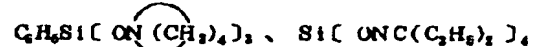
などのアミドシロキサン類、



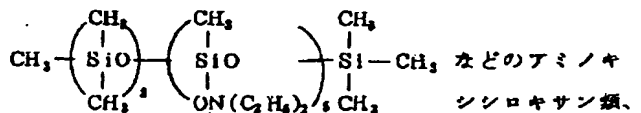
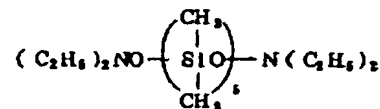
などの

アミドシクロキサン類が例示される。

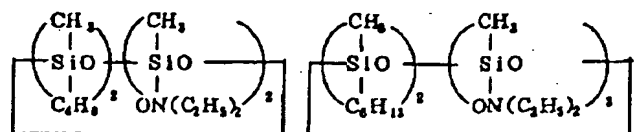
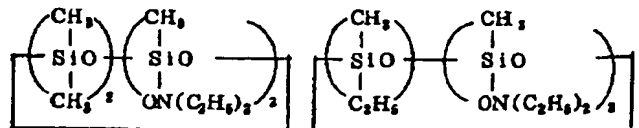
アミノキシ基含有有機けい素化合物としては、ジフェニルビス(ジエチルアミノキシ)シラン、メチルトリス(ジエチルアミノキシ)シラン、

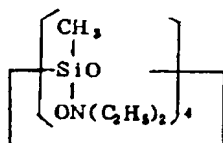


などのアミノキシシラン類、



などのアミノキシシロキサン類、





などのアミノキシシクロシロキサン類が例示される。1分子中に、アミド基およびアミノキシ基を共に含有する有機けい素化合物も使用できるが、合成の困難さ、コストの点などから、通常は使用されない。

(B)成分の硬化剤は、アミド基含有有機けい素化合物のみを1種もしくは2種以上、あるいはアミノキシ基含有有機けい素化合物のみを1種もしくは2種以上使用しても良く、また、この官能基の異なる2種類の有機けい素化合物を混合して使用しても良い。

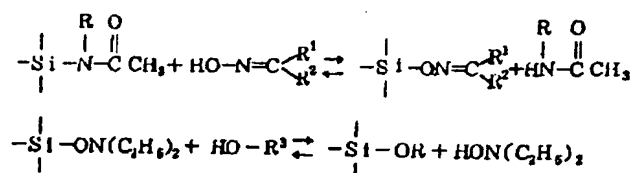
(B)成分の硬化剤が、(A)成分として、通常好ましく使用される直鎖状の両末端水酸基封鎖ジオルガノポリシロキサンと反応して架橋・硬化するためには、分子中に平均2個を超える数のアミド基またはアミノキシ基を含有する必要がある。平均2個以下では表面に十分な硬化被膜を形成することができないからである。勿論、本発明はアミド基またはアミノキシ基を1分子中

に3個もしくは4個以上含有するものを用いる場合も包含するものであるが、通常は、アミド基またはアミノキシ基を1分子中に2個含有するものと、1分子中に3個またはそれ以上含有するものとを適宜混合して用いる。アミド基の官能数とアミノキシ基の官能数とをどのように組合せるかは特に限定されないが、低応力・高伸度を出すため、あるいは、一包装化する場合の保存安定性を良くする必要性などから、2官能成分として、より反応活性の高い方を使用するのが好ましい。一般に、アミド基含有有機けい素化合物の方がアミノキシ基含有有機化合物より反応性が高いため、例えば、2官能成分としてアミド基含有有機けい素化合物を使用する場合には、3官能以上の成分としてアミド基含有有機けい素化合物またはアミノキシ基含有有機けい素化合物を使用することが好ましく、2官能成分としてアミノキシ基含有有機けい素化合物を使用する場合には、3官能以上の成分としてアミノキシ基含有けい素化合物

を使用することが好ましい。本発明の目的とする表面はゴム状弾性体に硬化し、<sup>未硬化もしくは</sup>内部は半硬化の状態（以下マッシュ性という）をより有効に達成するためには、2官能成分としてアミド基含有有機けい素化合物を使用し、3官能以上の成分としてアミノキシ基含有有機けい素化合物を使用することが最も好ましい。(B)成分の官能基としてアミド基とアミノキシ基に限定する理由は、硬化した組成物が十分な低応力・高伸度を出すために、また、本発明の目的であるマッシュ性を出すためにはこれら官能基が、(C)成分の化合物と室温で容易に反応する必要があることなどによる。

(B)成分の添加量は、少なすぎると表面の硬化が起こらなくなったり、一包装化する場合の保存安定性が悪くなり、また、多すぎると硬化性が悪くなったり、経済的に不利となるため、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲である。

本発明に使用される(C)成分は、オキシム基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびアミノ基から選択される官能基を1個有する有機化合物であり、本発明の目的とするマッシュ性を出すための重要な成分である。(C)成分を添加しない場合には、架橋・硬化して全体がゴム状弾性体となるが、(C)成分を添加した場合、驚くべきことに、大気中に接触する表面だけがゴム状弾性体に硬化し、内部は未硬化あるいは半硬化の状態を維持する。これは(B)成分のアミド基含有有機けい素化合物またはアミノキシ基含有有機けい素化合物のアミド基またはアミノキシ基の一部と(C)成分とが反応し、硬化活性の低い化合物に変質し、それが混在するためと考えられる。この反応は、例えば次の反応式によって示される。



従って、(C)成分としては(B)成分のアミド基またはアミノキシ基と反応する化合物、すなわち、オキシム基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびアミノ基から選択される官能基を1個有する有機化合物が適当である。このうち、オキシム基またはヒドロキシ基を1個有する有機化合物が、よりすぐれたマッシュク性を与えるため特に好ましい。

オキシム化合物は、上記反応式で示したように、一般式  $\text{R}^1\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  (式中、 $\text{R}^1$ は置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、 $\text{R}^2$ は水素原子または置換もしくは非置換の1価炭化水素基である) で表わされる。 $\text{R}^1$ としてはメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基、フェニル基、トリル基のようなアリール基、クロルメチル基、シアノエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、アリール化アルキル基などが例示される。 $\text{R}^2$ は水素原子または $\text{R}^1$ である。好ましくは $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ともアルキル基であ

る。このオキシム化合物としてはメチルエチルケトオキシム、ジメチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、メチルプロピルケトオキシム、エチルプロピルケトオキシム、エチルブチルケトオキシム、メチルビニルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ベンズアルドキシムなどが例示される。

ヒドロキシ基を有する有機化合物としては1価のアルコール化合物によって代表され、一般式  $\text{R}^2-\text{OH}$  (式中、 $\text{R}^2$ は置換もしくは非置換の1価炭化水素基) で表わされる。 $\text{R}^2$ は好ましくは飽和脂肪族1価炭化水素基、不飽和脂肪族1価炭化水素基、脂環式1価炭化水素基およびそれらのハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基などの置換体から選択される。勿論、1価アルコール化合物としては異性体を全て含むものである。具体例をあげれば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアル

ブタン、ヘキシルメルカプタンなどが例示される。

これらの化合物で融点が室温以上のものを使用する場合は少量の有機溶剤に溶かして使用してもよい。

(C)成分の添加量は、(B)成分の分子量、官能基の活性、添加量および(C)成分の分子量、官能基の活性、添加方法などによって変わるが、通常は(C)成分の(B)成分に対する重量比が0.001~5の範囲で使用される。特に、(C)成分の添加方法によって、(C)成分の(B)成分に対する重量比の最適範囲は変化する。例えば、全成分を1包装にした場合または(A)成分と、(B)および(C)成分の2包装にした場合のように、(C)成分と(B)成分を予め混合しておく場合には0.001~0.5の範囲が好ましく、例えば、(A)および(C)成分と、(B)成分の2包装にした場合または(A)成分、(B)成分、(C)成分の3包装にした場合のように、使用時に(C)成分と(B)成分を混合する場合には、0.01~5の範囲が好ましい。

コール、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの飽和脂肪族アルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール(2-ブテン-1-オール)、アリルカルピノール(3-ブテン-1-オール)、プロパギルアルコール、メチルブチノール、  
 $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  などの不飽和脂肪族アルコール、2,2-ジブロムエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、1,1,1-トリクロル-2-プロパノール、2,2,3-トリクロル-1-ブタノールなどのハロゲン置換アルコール、  
 5-プロヘキサノールなどの脂環式アルコールが例示される。

アミノ化合物としてはブチルアミン、イソブチルアミン、ペンチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、メチルイソブチルアミン、プロピルブチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ピペリジン、トリイジンなどが例示される。

メルカプト化合物としてはイソプロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、アミルメルカ

これは、前者の場合(B)成分と(C)成分が十分に反応する時間があり、定量的に反応し得るのに対し、後者の場合使用時に(B)成分と(C)成分を混合するので、(B)成分と(C)成分の反応と同時に(B)成分と(A)成分の反応も起こるため、(B)成分と(C)成分とを有効に反応させるためには前者の場合よりも多くの(C)成分を必要とするからである。

本発明の組成物には(A)～(C)成分以外に、さらに、硬化前の流れ特性を改善し、硬化後のシーリング材として必要な機械的性質を付与するために、微粉末状の無機質充填剤を添加することが好ましい。無機質充填剤の例としては珪藻質シリカ、焼成シリカ、沈殿シリカ、石英微粉末、炭酸カルシウム、酸化チタン、けいそう土、水酸化アルミニウム、アルミナおよびこれらをシラン類、シラザン類、低重合度シロキサン類、有機化合物などで表面処理したものなどがある。建築用シーリング材として使用する場合、特に圧入力・高伸度を要求される場合には炭酸カルシウムの使用が好ましい。さらに、本発明の組

成物には、必要に応じて1分子中にアミド基またはアミノキシ基を1個有する有機けい素化合物、有機溶剤、顔料、防カビ剤、難燃剤、可塑剤、チクサ性付与剤、接層促進剤などを添加することができる。

本発明の組成物は(A)成分、(B)成分および(C)成分を製造時に予め混合して1包装化しても良く、また、(A)成分と(C)成分を製造時に予め混合したものと、(B)成分とを別々に包装(すなわち2包装)し、使用直前に両者を混合しても良く、さらには(A)成分、(B)成分、(C)成分を別々に包装(すなわち3包装)して、使用直前に3成分を混合して用いても良い。この(A)～(C)成分の混合の割合は特に制限はない。

本発明の組成物は特に建築用シーリング材として好適に使用でき、表面がゴム状弾性体に硬化し、内部が未硬化ないし半硬化状態になる特徴を活かして、マスチック型のシーリング材として有用である。

以下、本発明を実施例によって説明する。実施例において、部はいずれも重量部を示す。ま

た、実施例中では次の略号を用いた。

M<sub>150</sub> : 150%引張り応力、T<sub>max</sub> : 最大引張り応力、

E<sub>max</sub> : 最大伸長時の伸び、CF : 破壊破壊、

AF : 接層破壊、

#### 実施例 1

25℃における粘度が12,000センチポイズの、ω-ジヒドロキシジメチルポリシロキサン100部、経酸処理炭酸カルシウム25部および重質炭酸カルシウム115部とを均一になるまで混合した。この混合物にジメチルビス(N-メチルアセトアミド)シラン8部、



で表わされるアミノキシ基含有有機けい素化合物3部およびメチルエチルケトオキシシムの代りに(C)成分として第1表に示す化合物を使用して、同様の組成物を調製し、H型ジョイントを作成した。室温で2週間放置して硬化させた。室温で2週間放置して硬化させた

ものは、表面はゴム状弾性体に硬化し内部は半硬化状態であった。この引張り試験結果は、M<sub>150</sub> 0.2 kg/cm<sup>2</sup>、T<sub>max</sub> 0.3 kg/cm<sup>2</sup>、E<sub>max</sub> 920%、破壊状態はCF100%であった。本組成物は、恒気温下で6箇月間保管後も増粘度上昇がみられず、すぐれた保存安定性を示し、上記と同様の物性を示した。

#### 実施例 2

実施例1において、メチルエチルケトオキシシムの代りに(C)成分として第1表に示す化合物を使用して、同様の組成物を調製し、H型ジョイントを作成した。室温で2週間放置して硬化後の物性を測定し第1表に示した。なお、いずれも、硬化表面はゴム状弾性体を示し、内部は半硬化状態であったが、比較例は全体がゴム状弾性体であった。



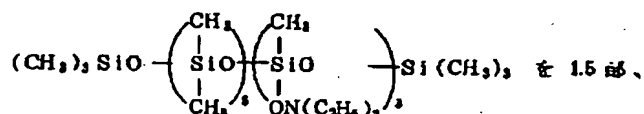
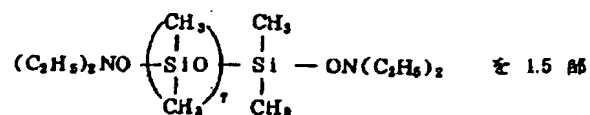
第 1 表

| 化合物              | 添加量<br>(部) | M <sub>150</sub><br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | T <sub>max</sub><br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | E <sub>max</sub><br>(%) | 破断状態<br>(%) |
|------------------|------------|---|---|-------------------------|-------------|
| n-ブチル<br>アルコール   | 0.2        | 0.1                                       | 0.2                                       | 1670                    | CF100       |
| イソプロピル<br>アルコール  | 0.2        | 0.2                                       | 0.3                                       | 1320                    | CF100       |
| ヒ-アミル<br>アルコール   | 0.2        | 0.4                                       | 0.7                                       | 1160                    | CF100       |
| n-アミル<br>メルカプタン  | 0.3        | 0.3                                       | 0.5                                       | 920                     | CF100       |
| ジブチル<br>アミン      | 2          | 0.7                                       | 1.3                                       | 840                     | CF 50       |
| メチルエチル<br>ケトオキシム | 0.05       | 1.2                                       | 2.7                                       | 790                     | CF 20       |
| メチルブチ<br>ノール     | 0.2        | 0.3                                       | 0.4                                       | 1240                    | CF100       |
| 比 較 例            | —          | 2.0                                       | 3.9                                       | 630                     | AF          |

下で6箇月間保管後も粘度上昇がみられず、すぐれた保存安定性を示し、上記と同様の物性を示した。

## 実施例 4

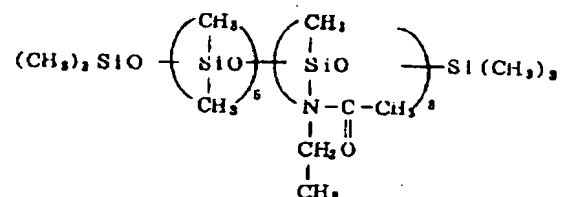
25℃における粘度が8000センチポイズのα, ω-ジヒドロキシ-ジメチルポリシロキサン100部に、脂肪酸処理された軽微性炭酸カルシウム30部、軽質炭酸カルシウム40部を配合し、均一になるまで混合した。このベース混合物100部に、



イソプロピルアルコール2部を添加し均一になるまで混合した。この組成物を使用して、実施例1と同様のサンプルを作成した。室温で2週間放置して硬化させたところ表面はゴム状弾性

## 実施例 3

25℃における粘度が15,000センチポイズのα, ω-ジヒドロキシ-ジメチルポリシロキサン100部に軽微性炭酸カルシウム30部と重質炭酸カルシウム70部を配合し、均一になるまで混合した。この混合物に、メチルビニルビス(N-エチルアセトアミド)シラン10部、



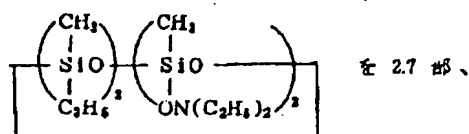
で表わされる化合物2部、ジメチルケトオキシム0.1部を添加し均一になるまで混合した。この組成物を使用して、実施例1と同様のサンプルを作成した。室温で2週間放置して硬化させたところ表面はゴム状弾性体に硬化し内部は半硬化状態であった。この引張り試験結果はM<sub>150</sub> 0.3 kg/cm<sup>2</sup>、T<sub>max</sub> 0.4 kg/cm<sup>2</sup>、E<sub>max</sub> 1430%、破断状態はCF100%であった。本組成物は、湿気遮断

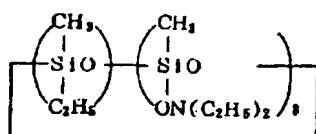
体に硬化し、内部は半硬化状態であった。この引張り試験結果は、M<sub>150</sub> 0.5 kg/cm<sup>2</sup>、T<sub>max</sub> 1.7 kg/cm<sup>2</sup>、E<sub>max</sub> 650%、破断状態はCF30%であった。

比較例として、イソプロピルアルコールを添加しない以外は上記と同様の処方で作成したサンプルは表面も内部も均一なゴム状弾性体に硬化していた。この引張り試験結果はM<sub>150</sub> 1.7 kg/cm<sup>2</sup>、T<sub>max</sub> 3.3 kg/cm<sup>2</sup>、E<sub>max</sub> 510%、破断状態はAFであった。

## 実施例 5

25℃における粘度が6000センチポイズのα, ω-ジヒドロキシ-ジメチルポリシロキサン100部、軽微性炭酸カルシウム40部および重質炭酸カルシウム50部とを均一に混合した。このベース混合物100部に、





を0.3部、2-ブタノール1部を添加し均一に混合した。この

組成物を使用して、実施例1と同様のサンプルを作成した。室温で2週間放置後の表面はゴム状弾性体に硬化し、内部は半硬化状態であった。この引張り試験結果は $M_{150}$  0.4 kg/cm<sup>2</sup>、 $T_{max}$  0.5 kg/cm<sup>2</sup>、 $E_{max}$  1320 %、破断状態はCF100 %であった。

比較例として、2-ブタノールを添加しない以外は同様の処方で作成したサンプルは表面も内部も均一に硬化し、ゴム状弾性体となった。この引張り試験結果は $M_{150}$  1.8 kg/cm<sup>2</sup>、 $T_{max}$  5.6 kg/cm<sup>2</sup>、 $E_{max}$  1270 %、破断状態はAFであった。

#### 実施例6

実施例5において、2-ブタノールの代りに(C)成分として第2表の化合物を使用して同様の組成物を調製した。H型シートを作成し、2週間放置後の物性を測定した結果を第2表に

示した。なお、いずれも、硬化後の表面はゴム状弾性体を示し、内部は半硬化状態であった。

第 2 表

| 化 合 物                    | 添 加 量<br>(部) | $M_{150}$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $T_{max}$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $E_{max}$<br>(%) | 破断状態<br>(%) |
|--------------------------|--------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------|-------------|
| 4-メチル-2-ペンタノール           | 1            | 0.4                                | 1.6                                | 1370             | CF 40       |
| ジエチルアミン<br>とイソプロパノールの混合物 | 各1           | 0.3                                | 0.5                                | 1050             | CF 30       |
| 2-ブタノール                  | 2            | 0.2                                | 0.2                                | 1420             | CF100       |

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 書

昭和 56 年特許願第 165539 号(特開 昭 58- 67753 号, 昭和 58 年 4 月 22 日 発行 公開特許公報 58- 678 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

昭和 61 年 8 月 27 日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

| Int. Cl. 4              | 識別記号 | 庁内整理番号  |
|-------------------------|------|---------|
| C08L 83/04<br>C08K 5/54 | CAP  | 7016-4J |

## 1. 事件の表示

昭和 56 年特許願第 165539 号

## 2. 発明の名称

ビョウニンコウカセイ  
表面硬化性オルガノポリシロキサン組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 103

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目8番地

名称 トーレ・シリコン株式会社

代表者

シヨウ ハチ 庄 原

キヨシ 源

(連絡先 電話 0436-21-3101特許部)

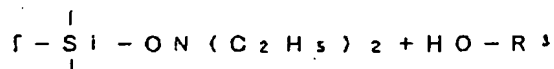
## 4. 補正命令の日付 自発

## 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の各欄

## 6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書、第5頁第5行目の「ヒドロキシ基、」を削除する。
- (3) 同、第9頁第1行目の「アミドシロキサン類」を「アミドポリシロキサン類」と補正する。
- (4) 同、第9頁第17行目の「アミドシクロキサン類」を「アミドシクロシロキサン類」と補正する。
- (5) 同、第14頁、末尾に記載の



ニ  $\text{Si}-\text{OR}+\text{HON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 」を削除する。

- (6) 同、第15頁、第3行目の「ヒドロキシ基、

」を削除する。

- (7) 同、第15頁、第6行目の「またはヒドロキシ基」を削除する。

- (8) 同、第16頁、第8行目～第17頁第12行目の「ヒドロキシ基を有する有機化合物としては……が例示される。」を削除する。

- (9) 同、第23頁、第5行目～第9行目に記載の「n-ブチルアルコール 0.2 0.1 0.2 1570 CF100 イソプロピルアルコール 0.2 0.2 0.3 1320 CF100 t-アミルアルコール 0.2 0.4 0.7 1160 CF100」を削除する。

- (10) 同、第23頁、第17行目に記載の「メチルブチノール 0.2 0.3 0.4 1240 CF100」を削除する。

- (11) 同、第25頁、第4行目～第26頁第9行目に記載の「実施例4……であった。」を削除する。

- (12) 同、第26頁、第10行目～第27頁、第15行目に記載の「実施例5……であった。」

を削除する。

別 紙

03 四、第27頁、第16行目～第28頁第

2. 特許請求の範囲

12行目に記載の「実施例6……CF100」  
を削除する。

1 (A) 25℃における粘度が20～1,000,000センチポイズであり、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたオルガノポリシロキサン

100重量部

(B) 1分子中に官能基として、2個以上のアミド基および／またはアミノキシ基を有する有機けい素化合物 0.5～30重量部  
および

(C) オキシム基、メルカプト基およびアミノ基から選択される官能基を1個有する有機化合物

(C)成分の(B)成分に対する重量比が0.001～5となるような量から成ることを特徴とする表面硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

2 (A)成分が、25℃における粘度が200～200,000センチポイズのα、ω-ジヒドロキシ-γメチルポリシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

求の範囲第1項記載の組成物。

3 (B)成分が、1分子中に2個と3個以上のアミド基を有する有機けい素化合物の混合物である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4 (B)成分が、1分子中に2個と3個以上のアミノキシ基を有する有機けい素化合物の混合物である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5 (B)成分が、1分子中に2個のアミド基を有する有機けい素化合物と、1分子中に3個以上のアミノキシ基を有する有機けい素化合物との混合物である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

6 (C)成分が、一般式  $\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix} > C = NOH$   
(式中、R<sup>1</sup>は置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は水素原子または置換もしくは非置換の1価炭化水素基である)で表わされるオキシム化合物である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。